

Process for the preparation of polyol fins

Patent Number: ㊦ US4542199
Publication date: 1985-09-17
Inventor(s): KAMINSKY WALTER (DE); HAEHNSEN HEINRICH (DE); KUELPER KLAUS (DE); WOLDT RUEDIGER (DE)
Applicant(s):: HOECHST AG (DE)
Requested Patent: ㊦ JP58019309
Application Number: US19830559838 19831208
Priority Number(s): DE19813127133 19810709
IPC Classification:
EC Classification: C08F10/00
Equivalents: CA1190998, ㊦ DE3127133, ㊦ EP0069951, B1, JP1822740C, JP4012283B, ZA8204858

Abstract

The invention relates to a process for the preparation of polyolefins by polymerizing olefins of the formula CH_2CHR in which $\text{R}=\text{H}$ or $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alkyl, on their own or as a mixture, if appropriate together with $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ alpha, omega - diolefins, in solvents, liquid monomers or the gas phase, at temperatures between -50°C and 200°C , using a catalyst system composed of a soluble, halogen-containing transition metal compound of the general formula $(\text{cyclopentadienyl})_2\text{Me R Hal}$ in which R is cyclopentadienyl or a $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkyl radical or a halogen, in particular chlorine, Me is a transition metal, in particular zirconium, and Hal is a halogen, in particular chlorine, and a compound, containing aluminum, of the aluminosilicate type having the general formulae $\text{Al}_2\text{OR}_4(\text{Al}(\text{R})\text{-O})_n$ for a linear aluminosilicate and/or $(\text{Al}(\text{R})\text{-O})_{n+2}$ for a cyclic aluminosilicate, in which n is a number from 4 to 20 and R is a methyl or ethyl radical, preferably a methyl radical.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-19309

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/62

識別記号

庁内整理番号

7445-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)+2

⑭ ポリオレフィンの製造法

⑮ 特 願 昭57-117875

⑯ 出 願 昭57(1982)7月8日

優先権主張 ⑰ 1981年7月9日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P3127133.2

⑳ 発 明 者 ウアルテル・カミンスキー
ドイツ連邦共和国ピンネベルク
・ブツシュウエーク52

㉑ 発 明 者 ハイフリッヒ・ヘンゼン
ドイツ連邦共和国デリングスドルフ・ドルフストラッセ24

㉒ 発 明 者 リューディゲル・ウオルト
ドイツ連邦共和国リューネブルク・アム・ガルゲンベルク21

㉓ 発 明 者 クラウス・キユールペル
ドイツ連邦共和国ハムブルク・シュツツエンストラッセ26

㉔ 出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン(番地無し)

㉕ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

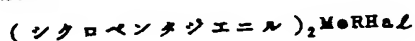
明 細 書

1 発 明 の 名 称 ポリオレフィンの製造法

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 R が水素原子であるか又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基である式 CH_2CHR で示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合により $C_4 \sim C_{12}$ - α, ω -ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状単量体又は気相中で、 $-50^\circ C$ と $200^\circ C$ との間の温度で、可溶性のヘロゲン含有遷移金属化合物及びアルミノオキサンを使用して重合することによつてポリオレフィンを製造する方法にして、次の成分：

(a) 一般式



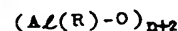
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $C_1 \sim C_6$ -アルキル基又はヘロゲン、特に塩素であり、Mo は遷移金属、特にジルコニウムであり、HaL はヘロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属含有化合物

(b) 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの数であり R はメチル-又はエチル基、殊にメチル基である)

を有するアルミノオキサン型のアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

- 2 ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムシクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲の 1 項記載の方法。

- 3 溶剤中で重合する場合、 10^{-3} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 :

1 から $10^3 : 1$ までの原子の比で使用する、特許請求の範囲才 1 項又は才 2 項記載の方法。

4 エチレンの重合を、 10^{-6} mol/L から 10^{-8} mol/L までの遷移金属濃度で行い、特許請求の範囲才 1 項から才 3 項までのいずれかに記載の方法。

5 不活性エチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲才 1 項から才 4 項までのいずれかに記載の方法。

6 重合温度が 20°C と 120°C との間にある、特許請求の範囲才 1 項から才 5 項までのいずれかに記載の方法。

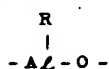
7 エチレンをプロピレンと共重合する、特許請求の範囲才 1 項から才 6 項までのいずれかに記載の方法。

8 エチレンを他の α -オレフィン、殊にブテン及びヘキセンと共重合する、特許請求の範囲才 1 項から才 7 項記載までのいずれかに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

られるが、ハロゲン不含の遷移金属化合物の製造には費用がかかり、又、低い重合温度では重合活性が小さい。

そのほか、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロリドと R がアルキル-もしくはアリール-基である式



のオリゴマーのアルミニウム化合物とから成っていることのあり得るオレフィン重合触媒が知られている(米国特許才 3,242,099 号明細書); なお上記アルミニウム化合物は、アルミニウムの炭化水素化合物例えばトリアルキルアルミニウムに水を加えることによつて製造される。

最後に、チタン、ジルコニウム又はバナジウムのシクロペンタジエニル化合物とアルミニウムアルキレン又は-アルキルハロゲンイドとから成る触媒も知られている(ドイツ特許出願公告才 1,054,616 号明細書)。

本発明は一般に、新規なチーグラ-触媒系を使用してエチレン及び/又は他のオレフィンを重合する方法に関する。特に、ハロゲン含有遷移金属化合物と酸素含有アルミニウムアルキル化合物とから成る可溶性のハロゲン含有チーグラ-系を使用して -50°C から 200°C までの間の温度でポリエチレン及びエチレンと他の α -オレフィン例えばプロピレン、ブテンそしてヘキセンとの共重合体を製造する方法に関する。

遷移金属化合物と主族金属アルキレンとの組合せ、いわゆるチーグラ-触媒は、低圧でもエチレンを重合する能力があるということが 1955 年から知られている。更に、ビス(シクロペンタジエニル)チタン-もしくはジルコニアルキル及びアルミノオキサンから成るハロゲン不含のチーグラ-触媒を使用することによる重合方法がドイツ特許出願公開才 2,608,863 号及び才 2,608,333 号明細書から知られている。

これらの触媒で既に実際に高い重合活性が得

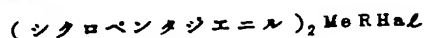
るが、当該技術水準のこれらのすべての触媒系は、重合活性が小さいという欠点をもつ。

本発明では、容易に入手しうる(買いうる)遷移金属成分から出発するそして 40°C と 80°C との間の普通の重合温度で、相当するハロゲン不含の系よりも高い重合活性を示すという才 2 の長所をもつ触媒を使用する方法を提案する。重合活性が非常に高いので、高級 α -オレフィンをポリエチレンマトリックスの中へすえ付けることもできる。他の可溶性の系では、このオレフィンを重合するのは困難である。塩化チタン、-アルミニウム及び/又は-マグネシウムが高濃度で使用される他のハロゲン含有システムと比較して、提案する触媒は、下方へ 10^{-10} mol/L までの濃度で使用する遷移金属化合物のハロゲンをほんの少し含むだけである。このために、重合装置の腐食が非常に減少する。そのほか、製造したポリオレフィンは、チーグラ-触媒を使用する今まで使用した方法によるポリオレフィンよりもハロゲンが少ない。成分の溶

解度と生じる混合触媒の溶解度によつて、配量及び加工工程が非常に簡単になる。

$R = H$ 又は $C_1 \sim C_{20}$ の式 CH_2CHR のオレフィン
を単独で又は、場合により $C_1 \sim C_{12}$ のジオレフィンとの混合物で重合することは、提案する方法では、次の成分から成る触媒を使用して行う：

1 一般式



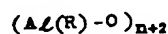
(式中 R はシクロペンタジエニル又は $C_1 \sim C_4$ -アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、 Mo は遷移金属例えばチタン、特にジルコニウムであり、 HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属を含む化合物。

2 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの整数であり、 R はメチル-又はエチル基、殊にメチル基

する高圧法で得られたような特性をもつポリエチレンを製造することができる。

更に、提案する触媒系では、プロペン単位が統計的にアタクタク形に組込まれる任意の組成のエチレンとプロペンとから成る共重合体を製造することができる。

驚くべきことにこの触媒系は、溶液中、液状単量体中又は気相中での重合に適する。生じた重合体の平均分子量は、水素添加によつてそして/または温度を変えることによつて調節することができる。温度を低くすると分子量は大きくなり、温度を高くすると分子量は小さくなる。

更に、他の長所は、触媒成分がたやすく手に入るということである。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニジクロリドは買うことができる。それから一工程の反応で、相当するモノアルキルモノクロリド化合物を製造することもできる。

ハロゲン不含の触媒系を使用する重合と比較して、提案するハロゲン含有触媒では、明らか

である)

を有するアルミノオキサン型の、アルミニウムを含む化合物。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒系の存在下で重合が行われるように行うのが好ましい。

溶液中で重合する場合、 10^{-8} mol/l から 10^{-1} mol/l までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 : 1 から 10^3 : 1 までの原子の比で使用するのが有利である。重合温度は 20 °C と 120 °C との間であるのが好ましい。

製造すべきポリエチレンの密度を目標すように調節するためには、エチレンの重合を、10 重量%までの少量のやや長鎖の α -オレフィン又は混合物(例えばブテン-1、プロペン、ヘキセン-1)の存在下で行うのが合目的的である。このようにして、今までエネルギーを消費

により高い活性が得られる。ハロゲン不含の重金屬成分ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルから相当するジハロゲンニドに変える場合、活性の増加は、少なくとも約 30 % である。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジハロゲンニド又はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノアルキルモノハロゲンニドを使用する場合には、類似のチタン化合物を使用する場合よりも、取るに足るほど良い活性が見い出されたということも驚くべきことである。実際に重要な 70 °C の重合温度(この温度でビス(シクロペンタジエニル)チタン化合物はもう分解するので使用することができない)で本発明による方法ではジルコニウム化合物によつて、触媒成分としての相当するチタン化合物を使用して 20 °C の温度で得られるような係数 10 以上の活性が得られる。しかし同じ重合温度又は比較しうる低い重合温度でも、本発明のジルコニウム触媒の活性は、相当するチタン化合物を

重金属成分として含む触媒の活性よりも高い。この活性の改は、当該技術水準によつて(ドイツ特許出願公告才1065616号明細書から)触媒系例えば $ZrO_2/\Delta Et_2O$ 又はビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド/ $\Delta Et(OEt)_2$ が、ジルコニウム化合物を類似のチタン化合物に代えた相当する系よりも大きさの小さい重合活性を示すということが知られていたものでなさら驚異である。

本発明による方法によつて得られる高い活性のためには、重金属成分の選択のほか特定のアルミノオキサンを触媒として使用することも重要である。かなり長鎖のオリゴマーのアルミノオキサンを使用するのが有利である。例えばトリメチルアルミニウムに水を加えると——米国特許才3242099号明細書に記載されているように——重金属成分と協力して高活性の触媒系を生じないアルミノオキサンが得られる。

特に活性なメチルアルミノオキサンは、硫酸銅五水化物の水和水によつてトリメチルアルミニ

umolの H_2O に相当する)を250ccのトルエンに懸濁させ、50cc(0.52mol)のトリメチルアルミニウムを加え、20℃で反応させた。24時間の反応時間の後、約0.9molのメタンが発生した。次に、溶液を固体の硫酸銅から分別した。トルエンを除くと、14.5g(理論の50%)のメチルアルミノオキサンが得られた。ベンゼンで凝固点降下法によつて測定した分子量は850、平均のオリゴマー化度は14.7であつた。

触媒の製造及び重合

1Lのガラスのオートクレーブに、十分に加熱し且つアルゴンで洗つた後、330ccのトルエンを入れ、+90℃で恒温にした。次に300mg(5.0mmolのアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(1分間)攪拌した後、 $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ のトルエン溶液0.1cc($3.33 \cdot 10^{-3}$ mol)を加え、更に1分後、エチレンを8barの圧力になるまで圧入した。透明な反応液は、生じたポリエチレンのためにますます粘着性になつたので、投入を20分後に、n-ブタノールを加えることによつて中止した。n-ブタノールを加えると、触媒が直ちに分解したほか、生じたポリエチレンが析出した。次に、重合体を浮取り、数回メタノールで洗い、乾燥させた。収量は13.6gになつた。平均分子量は粘度測定によつて91000と測定された。それから $1.7 \cdot 10^6$ g PE/g Zr h barの活性が達成される。これは、 $1.2 \cdot 10^6$ g PE/g Zr h barの比較しうるハロゲン不含の系よりも30%ほど高い。

ウムをトルエン中で注意深く加水分解することにより製造することができる。溶液を放置すると、かなり長鎖の線状及び環状の、特に活性なアルミノオキサンが生じる。

正にこのようにして製造した6以上の高い重合度のメチルアルミノオキサンだけが、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物と協力して、 10^{-6} mol/L以下の遷移金属濃度でも、高い重合活性を生じる；それは又、類似の重金属化合物例えば相当するチタン化合物と一緒に、活性を飛躍的に増加する。

更に、この触媒系は、成分の安定性のために、必ずしも純粋でないエチレンも重合する能力があるので、異種成分をエチレンから除くための費用のかかる精製工程を廃することができる。

以下、例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

例 1

メチルアルミノオキサンの製造

37.5g(0.15mol)の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.75

ます粘着性になつたので、投入を20分後に、n-ブタノールを加えることによつて中止した。n-ブタノールを加えると、触媒が直ちに分解したほか、生じたポリエチレンが析出した。次に、重合体を浮取り、数回メタノールで洗い、乾燥させた。収量は13.6gになつた。平均分子量は粘度測定によつて91000と測定された。それから $1.7 \cdot 10^6$ g PE/g Zr h barの活性が達成される。これは、 $1.2 \cdot 10^6$ g PE/g Zr h barの比較しうるハロゲン不含の系よりも30%ほど高い。

例 2

例1と同様に行なつたが、変更して $3.4 \cdot 10^{-7}$ molの $(C_5H_5)_2TiCl_2$ 、295mg(4.1mmol)のアルミノオキサンを使用し、20℃で重合した。収量は0.5時間後に5.7gになり、平均分子量は100000以上になつた。これは90000g PE/g Ti h barの活性に相当する。

例 3

例1と同様に行なつた。変更した点は、3.33-

10^{-8} mol の $(C_5H_5)_2Zr(OH)_2$ 0.1 及び 5.2 mol のアルミノオキサンを使用したことである。70℃で10分間の重合時間の後 $0.8 \cdot 10^4 \frac{g}{gZr \cdot h}$ bar の重合活性が得られた。

例 4

例1と同様に行なつたが、わずか100ccのトルエンにアルミノオキサンを溶解させた。短時間(3分間)攪拌した後、 $1.66 \cdot 10^{-4}$ mol の $(C_5H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液を加え、更に3分間後にプロペンを、オートクレーブの全液体量が330ccになるまで圧入した。次に、プロペンの重合を、攪拌しながら更に44時間20℃で続けた、その際反応液はますます粘着性になった。次に、過剰のプロペンを吹払い、少量のメタノールを加えて触媒を分解し、残っていた粘りような相に約400ccの石油エーテルを加えた。次に遠心分離した。溶剤を除き、残ったアタタックポリプロピレンを乾燥させた。収量は105gになった。平均分子量は粘度測定によつて5000と測定された。

少量のメタノールを加えて中止した。例4に記載したのと同様に反応の後処理を行なつた。収量は、ガラスのように透明なアタタックポリヘキセン8.4gであつた。

例 7

例1から例6までと同様に、エチレン/ヘキセン-共重合体を製造すべく、190ccのトルエンと10ccのヘキセン-1とを入れ、60℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した200cc(3.4 mmol のアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。約5分間の短い攪拌時間の後、 $8.0 \cdot 10^{-4}$ mol の $(C_5H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液0.5ccをビベットで加え、次いでエタンを8.5 bar の圧力になるまで圧入した。25分間の重合時間の後に、オートクレーブが重合体で一杯になつたので、エタノールを加えて触媒を分離しなければならなかつた。活性は、9.2gの収量の場合に $4 \cdot 10^5$ g重合体/gZr h bar になった。密度は $0.941 g/cm^3$ と測定された。

例 5

例1と同様に行なつたが、エチレンをブテン-1と60℃で共重合するように変更した。その上更に5.6gのブテン-1を圧力ビュレットで加え、その後間もなくエチレンを8.5 bar の圧力になるまで圧入した。2分後に、無色の共重合体が析出した。収量は6.5gになった。共重合体の密度は、純粋のポリエチレンが0.96であるのに対してわずか $0.947 g/cm^3$ であつた。

例 6

例1から例5までに記載した前に取扱つたガラスのオートクレーブに50ccのトルエンを入れ、+20℃の実験温度で恒温にした。次に、例1により製造した130cc(2.2 mmol のアルミニウム単位)のメチルアルミノオキサンを加えた。短時間(3分間)攪拌した後、 $6.66 \cdot 10^{-7}$ mol の $(C_5H_5)_2ZrO_2$ のトルエン溶液を加え、次に、50ccのヘキセン-1をビベットで加えた。攪拌時間が150時間になつてから重合を、

例 8 (比較例)

例1の場合と同様に準備を行なつた。250ccの25℃に保つたトルエンへ $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol のトリメチルアルミニウムを加え、25分間で $0.4 \cdot 10^{-3}$ mol の水を攪拌しながら滴下した。更に5分間反応時間が経過した後、この溶液に $0.5 \cdot 10^{-7}$ mol の $(C_5H_5)_2TiO_2$ を加え、エチレンを8 bar まで圧入し、1時間重合した。次に重合体を浮取り、数回メタノールで洗いそして乾燥させた。アルミノオキサンの平均オリゴマー化度は3ないし5になった。収量は4.9gになった。これは28000gポリエチレン/gTi h bar の活性に相当する。

例 9 (比較例)

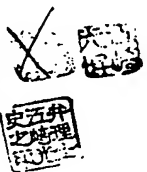
例8におけると同様に行なつたが、二塩化物の代りに $(C_5H_5)_2TiCl_2(OH_2)$ を使用した。収量は、1時間の反応時間の後に2.6gになった。これは15000gポリエチレン/gTi h bar の活性に相当する。

例 10 (比較例)

例8と同様に行なつた。トルエンの量を330
 ㎖に変え、反応温度を70℃に変え、遷移金属
 化合物として0.33 molの $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ を使
 用した。触媒の活性は390000 g ポリエチ
 レン/g Zr h bar になつた。

代理人 江崎 光 好

代理人 江崎 光 史



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成1年6月15日

昭和 57 年特許願第 117875 号(特開昭
58-19309 号, 昭和 58 年 2 月 4 日
発行 公開特許公報 58-194 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08F 10/00 4/62		8319-4J

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 117875 号

2. 発明の名称

ポリオレフィンの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ヘキスト・アクチエングゼルシャフト

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門2丁目8番1号(虎の門電気ビル)

〔電話 03(502) 1476 (代表)〕

氏名 井埋士(4013) 江 崎 光 好

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- 2) 明細書第4頁第10行の「アルキレン」を「アルキル」と補正する。
- 3) 同第4頁第13～15行の「ビス(シクロペンタ・・・ジアルキル)」を「ビス(シクロペンタジエニル)チタンジアルキルもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコンジアルキル」と補正する。
- 4) 同第5頁下から第3行の「アルキレン」を「アルキル」と補正する。
- 5) 同第6頁第4行の「出発する」を「出発し」と補正する。
- 6) 同第7頁第14行の「化合物。」を「化合物及び」と補正する。
- 7) 同第8頁下から第2行の「合目的的」を「有利」と補正する。
- 8) 同第10頁第10行の「取るに足るほど良い」を「著しくすぐれた」と補正する。
- 9) 同第12頁下から第6行の「廃する」を

「省く」と補正する。

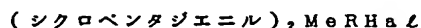
- 10) 同第14頁第9行の「達成」を「計算」と補正する。
- 11) 同第16頁第3～4行の「その上更に」を「この目的で付加的に」と補正する。
- 12) 同第16頁第12行の「前に取扱つた」を「前処理した」と補正する。
- 13) 同第17頁第10行の「200 ml」を「200 ㎖」と補正する。
- 14) 同第17頁第14行の「エタン」を「エチレン」と補正する。

(別紙)

2. 特許請求の範囲

1. R が水素原子であるか又は $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基である式 CH_2CHR で示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合により $C_4 \sim C_{12}$ - α, ω - ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状単量体又は気相中で、 $-50^\circ C$ と $200^\circ C$ との間の温度で、可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物及びアルミノオキサンを使用して重合することによつてポリオレフィンを製造する方法において、次の成分：

(a) 一般式



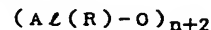
(式中、R はシクロペンタジエニル又は $C_1 \sim C_6$ - アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、Me は遷移金属、特にジルコニウムであり、HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属含有化合物及び

(b) 線状アルミノオキサンの一般式



及び環状アルミノオキサンの一般式



(式中、n は 4 から 20 までの数であり R はメチル - 又はエチル基、殊にメチル基である)

を有するアルミノオキサン型のアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

2. ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
3. 溶剤中で重合する場合、 10^{-8} mol/L から 10^{-1} mol/L までのアルミノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 : 1 から $10^8 : 1$ までの原子の比で使用す

る、特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の方法。

4. エチレンの重合を、 10^{-8} mol/L から 10^{-1} mol/L までの遷移金属濃度で行う、特許請求の範囲第 1 項から第 3 項までのいずれかに記載の方法。
5. 不純なエチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲第 1 項から第 4 項までのいずれかに記載の方法。
6. 重合温度が $20^\circ C$ と $120^\circ C$ との間にある、特許請求の範囲第 1 項から第 5 項までのいずれかに記載の方法。
7. エチレンをプロピレンと共重合する、特許請求の範囲第 1 項から第 6 項までのいずれかに記載の方法。
8. エチレンを他の α - オレフィン、殊にブテン及びヘキセンと共重合する、特許請求の範囲第 1 項から第 7 項までのいずれかに記載の方法。